Ueber die

Anwendung von Ferricyankalium

zur quantitativen Bestimmung

von Kobalt, Nickel, Mangan und Zink.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Karl Strasser

aus Königschaffhausen.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1886.

Ueber die

Anwendung von Ferricyankalium

zur quantitativen Bestimmung

von Kobalt, Nickel, Mangan und Zink.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Karl Strasser

aus Königschaffhausen.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0056

Ueber die Anwendung von Ferricyankalium zur quantitativen Bestimmung von Kobalt, Nickel, Mangan und Zink.

A. H. Allen[1]) hat ausführlichere Versuche über das Verhalten der Salze von Nickel, Mangan und Zink bei Gegenwart von Ammonsalzen und überschüssigem Ammoniak gegen Ferricyankalium angestellt und die Benutzung der Reaction zur quantitativen Bestimmung dieser Metalle empfohlen, nachdem schon früher W. Skey und Tyro[2]) auf die dunkelrothe Farbe, welche unter gleichen Umständen Kobaltsalze annehmen, aufmerksam gemacht und dieselbe als Reaction auf dieses Metall empfohlen hatten.

Allen kommt bei seinen Versuchen zu folgenden Resultaten:

Nickeloxydulsalze werden, wenn hinreichend Salmiak vorhanden ist, durch Ammoniak und überschüssiges Ferricyankalium in der Kälte nicht verändert; beim Kochen jedoch trübt sich die Lösung und die ganze Nickelmenge scheidet sich bald als ein kupferrother, oft an den Wänden des Gefässes fest sich ansetzender Niederschlag ab. Eine Nickelferricyanverbindung ist der Niederschlag nicht, obwohl er beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Ferro- und Ferricyannatrium leicht in einen schwarzen Niederschlag (wahrscheinlich Nickeloxyd) verwandelt

---

1) Chem. News Bd. 23 p. 290.

2) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 6, 227 u. Bd. 8, 207.

wird; denn es tritt bei dieser Zersetzung auch Ammoniak auf. Kobaltsalze hindern die Reaction nicht, sie geben sich jedoch neben den Nickelsalzen durch die dunkelrothe Färbung der Flüssigkeit zu erkennen.

Wenn eine Lösuug von schwefelsaurem Manganoxydul mit Salmiak, Ammoniak und sodann nach und nach mit Ferricyankalium versetzt wird, so bildet sich zuerst ein weisslicher Niederschlag, welcher bei Zusatz von mehr Ferricyankalium eine dunkelbraune Farbe annimmt. Die darüber stehende Flüssigkeit enthält Ferro- und Ferricyankalium, allein kein Mangan; denn beim Abdampfen und Schmelzen des Rückstandes mit Salpeter und Soda entsteht keine grüne Färbung. Wenn der Niederschlag mit der einen Ueberschuss von Ferricyankalium enthaltenden Flüssigkeit gekocht wird, so bildet er ein Gemenge eines höheren Manganoxyds mit Manganferrocyanür; beim Kochen mit Natronlauge erzeugt er ein schwarzes Manganoxyd und Ferrocyannatrium. Bei Gegenwart von Weinsäure findet die vollständige Abscheidung des Mangans erst beim Kochen statt, ein Umstand, der sich zur quantitativen Trennung des Mangans vom Eisen verwenden liefse, wenn nicht die Gegenwart von Eisen ebenfalls der Entstehung des Niederschlages entgegenwirkte.

Eine Salmiak und Ammoniak im Ueberschuss enthaltende Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd erleidet bei Zusatz von Ferricyankalium weder in der Kälte noch beim Kochen eine Veränderung. Nur wenn das Kochen sehr lange fortgesetzt wird, entsteht eine schwache weisse Trübung, welche Allen auf die Bildung einer geringen Menge von Ferrocyanid zurückführt, wie denn natürlich auch ein Zusatz von Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag von Ferrocyanzink hervorbringt.

Angeregt durch Herrn Professor Hilger habe ich mich mit der Beobachtung dieser Reactionen und mit der

Erforschung der Zusammensetzung dieser Niederschläge genauer beschäftigt.

Bevor ich jedoch zur Beschreibung meiner Versuche und zur Mittheilung der analytischen Resultate übergehe, sei es mir gestattet, eine gedrängte Uebersicht über die Literatur zu geben und die hervorragendsten Arbeiten kurz nach ihrem wesentlichen Inhalte zu erwähnen, deren Gegenstand die Einwirkung von Ferro- und Ferricyankalium auf ammoniakalische Metallsalzlösungen bildet.

Es ist bekannt, dass die Auflösungen der Metalle im allgemeinen alle durch Ferrocyankalium gefällt werden, dass aber nicht immer ein Aequivalent des Alkalimetalls durch ein Aequivalent des schweren Metalls ersetzt wird. Bringt man nämlich die Ferrocyankaliumlösung zu der Metallsalzlösung, so ist der Niederschlag wesentlich verschieden von dem, welcher sich bildet, wenn die Metallsalzlösung allmählich zur Ferrocyankaliumlösung gefügt wird. Letzterer Niederschlag enthält stets Kalium, ersterer kann kalifrei sein [1]).

Anders gestaltet sich die Reaction, wenn die Metallsalze in ammoniakalischer Lösung zur Anwendung kommen.

Hierbei scheint ein Aequivalent des Alkalimetalls durch ein Aequivalent des schweren Metalls der Reihe nach ersetzt zu werden und stets wird in der neuen Verbindung Ammoniak zurückgehalten.

Der Gegenstand einer Arbeit Bunsen's [2]) umfasst eine Reihe solcher Verbindungen, welche das Ammoniak mit einigen Doppelcyanmetallen einzugehen die Eigenschaft besitzt. Dieselben beschränken sich vorzugsweise auf diejenigen Metalle, deren Oxyde die Rolle einer Säure gegen das Ammoniak spielen, oder mindestens eine vor-

---

1) Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1867, 371 u. 1868, 301.

2) Poggend. Annal. 34, 131.

herrschende Neigung besitzen, mit diesem Körper Tripelverbindungen einzugehen. Mit Kupfer, Zink, Nickel, Quecksilber etc. hat Bunsen diese Körper erhalten, während indessen wieder andere Metalle, welche doch jene Eigenschaften in einem hohen Grade besitzen, wie z. B. das Silber, nicht im Stande zu sein scheinen, ähnliche Tripelsalze zu bilden.

Ueber die Methoden, deren man sich bedienen kann. um die Analyse dieser Verbindungen auszuführen, gibt Bunsen Folgendes an:

In den meisten Fällen reicht es hin, sie beim Zutritt der Luft zu glühen; sobald sie einen Theil ihres Wassers, Cyans und Ammoniaks verloren haben, verglimmen sie sehr leicht, meistens ohne weitere Unterstützung der Wärme mit einem zischenden Geräusche wie Feuerschwamm.

Wo die Glühhitze vermieden werden muss, ist die Anwendung der conc. Schwefelsäure zu ihrer Zersetzung der der Salpetersäure vorzuziehen, welch letztere meistens einen grossen Aufwand an Zeit und Material erfordert, während die Schwefelsäure noch unter ihrem Kochpunkt die Zersetzung dieser Körper in wenigen Augenblicken bewirkt.

Die Menge des Cyans in diesen Verbindungen durch einen Versuch zu ermitteln, wurde nicht für nöthig gehalten, da aus ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien zur Genüge hervorgeht, dass die Metalle in ihnen mit derselben Menge Cyan verbunden sind, wie in den einfachen Cyanverbindungen.

Die Bereitung der Niederschläge wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Die Lösungen der Metallsalze wurden durch Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlages gefällt, die verdünnten Auflösungen mit viel Ammoniak versetzt

und mit einer genügenden Menge Ferrocyankalium vermischt. Die Ausscheidung erfolgt erst nach einiger Zeit oder beim Kochen.

Besonders ist darauf zu achten, weder einen zu grossen noch zu geringen Ueberschuss an Ammoniak anzuwenden; denn ist derselbe zu gross, so findet gar keine Fällung statt, ist er indessen zu gering, so läuft man Gefahr, ein mit Cyaneisen-Zink, respective Kupfer etc. verunreinigtes Salz zu erhalten. Um es in möglichster Reinheit darzustellen, muss eine solche Menge Ammoniak angewandt werden, dass erst einige Augenblicke, nachdem man das Ferrocyankalium hinzugesetzt hat, eine Fällung entsteht.

Auf Grund seiner Analysen stellt Bunsen für die von ihm untersuchten Verbindungen folgende Formeln auf:

1) Ferrocyan-Zink-Ammoniak

$$FeCy_6Zn_2 + 3NH_3 + H_2O$$

2) Ferrocyan-Quecksilber-Ammoniak

$$FeCy_6Hg_2 + 2NH_3 + H_2O$$

3) Ferrocyan-Kupfer-Ammoniak

$$FeCy_6Cu_2 + 4NH_3 + H_2O.$$

Dieselbe Verbindung hat Monthiers[1]) durch die Einwirkung von Ferrocyankalium auf die ammoniakalische Auflösung von Kupferoxydsalzen als ein hellgelbes krystallinisches Pulver erhalten, das erst bei 130° Ammoniak, in noch höherer Temperatur Cyanammonium entwickelt. In feuchtem Zustande absorbirt diese Verbindung, so wie das Ferrocyankupfer, unter Wärmeentwicklung und grüner Färbung 39,1% Ammoniak und wird zu

$$FeCy_6Cu_2 + 8NH_3 + H_2O,$$

das aber schon an der Luft einen Theil des Ammoniaks wieder verliert.

---

1) Jahresber. d. Chem. 1847/48, 477.

Eine Arbeit von W. F. Gintl [1]) beschränkt sich auf die Producte der Einwirkung von Ferrocyankalium auf ammoniakalische Nickel- und Kobaltoxydul-Salzlösungen, und zwar hat er die nickelhaltigen Verbindungen näher untersucht. Die Resultate seiner Untersuchungen sind folgende:

Versetzt man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung eines beliebigen Nickeloxydulsalzes mit Ferrocyankalium in nicht zu grossem Ueberschusse, so tritt unter Verwandlung der ursprünglich intensiv blauen Farbe der Flüssigkeit in eine schwach röthliche alsbald die Ausscheidung kleiner nadelförmiger Kryställchen ein, welche eine ausgesprochene amethystrothe Farbe und einen lebhaften Seidenglanz zeigen.

Hatte man die Nickeloxydulsalzlösung nur mit so viel Ammoniak versetzt, dass dessen Menge eben hinreicht, den entstandenen Niederschlag wieder aufzulösen und bringt man nun Ferrocyankalium hinzu, so entsteht sofort ein grünlich weisser Niederschlag, der völlig amorph ist, sich aber auf Zusatz von Ammoniak ziemlich rasch in jenen krystallinischen Körper verwandelt, wie er aus einer Ueberschuss von Ammoniak enthaltenden Lösung von Anbeginn erhalten werden kann. Unter Umständen, wo die in Verwendung gezogene Nickeloxydulsalzlösung keinen genügenden Ammoniakzusatz erhalten hat, können begreiflicherweise beide genannten Körper gleichzeitig entstehen und es werden dann Niederschläge zu Stande hommen, welche je nach dem Vorherrschen der einen oder der anderen Verbindung eine zwischen grün und violett schwankende Mischfarbe zeigen.

Auf diese Weise erhielt Gintl violette, blaue, grüne und braune Niederschläge, die sich in ihrer Zusammen-

---

1) Wien. Akad. Ber. 57, 384.

setzung dadurch unterscheiden, dass sie einen verschiedenen Gehalt an Ammoniak und Wasser aufweisen.

Die violette Verbindung hat die Zusammensetzung

$$FeCy_6Ni_2 + 12NH_3 + 9H_2O,$$

die blaue

$$FeCy_6Ni_2 + 8NH_3 + 4H_2O,$$

die grüne

$$FeCy_6Ni_2 + 2NH_3 + 9H_2O,$$

die braune

$$FeCy_6Ni_2 + 2NH_3 + 4H_2O.$$

Bei letzterem Körper fand Gintl, bedingt durch länger fortgesetztes Trocknen, einen wesentlich geringeren Gehalt an Ammoniak als er der Formel entspricht; dagegen gelang es ihm nie auf diesem Wege, eine von Ammoniak völlig freie Substanz zu erhalten.

Alvaro Reynoso[1]) hat ebenfalls solche ammoniakalische Nickelferrocyanüre dargestellt und deren Zusammensetzung ermittelt. Seine Resultate stimmen jedoch wenig, zumal was die Ergebnisse der Analyse betrifft, mit den Angaben Gintls überein.

Je nach der Art der Darstellung hat Reynoso zwei durch ihren Ammoniakgehalt verschiedene Verbindungen erhalten.

Die Verbindung mit dem höchsten Ammoniakgehalte erhielt er durch Uebergiessen von Ammoniak über frisch gefälltes, noch nasses Ferrocyannickel. Ebenfalls kann man diese Verbindung durch Zusatz von Ferrocyankalium zu einer Nickellösung erhalten, welche Ammoniak in grossem Ueberschuss enthält, oder endlich durch Einwirkenlassen eines gelösten Nickeloxydulsalzes auf ein Gemenge von Ammoniak und Ferrocyankalium. Der Niederschlag hat eine violette Farbe.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 18. 37.

Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel:

$FeCy_6Ni_2 + 10NH_3 + 4H_2O$.

Giesst man aber eine Lösung von Ferrocyankalium in eine Auflösung von salpetersaurem Nickeloxydul-Ammoniak, so erhält man einen weissgrünlichen Niederschlag, der nach dem Trocknen als eine dunkelgrüne Masse erscheint, die durch das Pulvern weiss wird.

Seine Zusammensetzung ist:

$FeCy_6Ni_2 + 4\ NH_3 + H_2O$.

Gintl[1]) glaubt, da diese Formeln sich mit den Ergebnissen seiner Analysen nicht wohl in Einklang bringen lassen, darauf hinweisen zu müssen, dass Reynoso auf dem von ihm zur Darstellung des Materials für die Analyse eingeschlagenen Wege bei der leichten Veränderlichkeit der Substanz unmöglich eine Verbindung von durchgängig gleicher Zusammensetzung erhalten haben kann. Es musste ihm sonach ohne Zweifel in der Substanz zumal, aus deren Analyse er die Formel

$FeCy_6Ni_2 + 10NH_3 + 4H_2O$

berechnet, ein Gemenge mindestens zweier Verbindungen vorgelegen sein.

Was den Wassergehalt anbelangt, den Reynoso durchgängig zu niedrig gefunden hat, so glaubt Gintl nur darin eine Erklärung finden zu können, dass Reynoso einen etwaigen Kaligehalt der von ihm analysirten Verbindungen nicht genügend gewürdigt habe; es enthalten nämlich diese Verbindungen, wenn sie aus concentrirten Lösungen, zumal mittelst überschüssigem Ferrocyankalium abgeschieden werden, immer Kali.

Schliesslich glaubt Gintl zu Gunsten seiner Analysen noch darauf hinweisen zu müssen, dass die von ihm ermittelte Zusammensetzung der violetten Verbindung in

---

1) Wien. Acad. Ber. 57, 397.

der That in einer sehr einfachen Beziehung zu anderen analogen Verbindungen von Nickelhaloidsalzen mit Ammoniak steht. In den meisten derselben finden sich auf ein Aequivalent des in der Ammoniakverbindung enthaltenen Nickels sechs Aequivalente von Ammoniak in Verbindung. So ist das Nickelchlorür-Ammoniak $= NiCl_2 + 6NH_3$, das Nickelbromür-Ammoniak $= NiBr_2 + 6NH_3$ u. s. f. Dieses Verhältniss findet sich auch in der in Rede stehenden Verbindung des Ferrocyannickels wieder, denn sie ist in der That:

$$FeCy_2 + \left\{ \begin{matrix} NiCy_2 + 6NH_3 \\ NiCy_2 + 6NH_3 \end{matrix} \right. + 9H_2O.$$

Eine ähnliche Beziehung lässt sich betreffs der blauen Verbindung, für welche sich nach Gintls Bestimmungen die Formel

$$FeCy_6Ni_2 + 8NH_3 + 4H_2O$$

ergibt, und zwar zu den Verbindungen gewisser Nickeloxydulsalze mit Ammoniak wahrnehmen, die wie das schwefelsaure Nickeloxydul-Ammoniak oder das salpetersaure Nickeloxydul-Ammoniak auf je ein in der Verbindung enthaltenes Aequivalent Nickel vier Ammoniak-Aequivalente enthalten:

$$SO_4Ni + 4NH_3 + 2H_2O \text{ und}$$

$$FeCy_2 + \left\{ \begin{matrix} NiCy_2 + 4NH_3 + 2H_2O \\ NiCy_2 + 4NH_3 + 2H_2O. \end{matrix} \right.$$

Reynoso hat auch Ferricyankalium auf salpetersaures Nickeloxydul-Ammoniak einwirken lassen und einen Niederschlag von schön gelber Farbe erhalten, der sich in überschüssigem Ammoniak löst und nach der Formel

$$Fe_2Cy_{12}Ni_3 + 4NH_3 + H_2O$$

zusammengesetzt ist.

Von F. Curda[1]) liegt eine Arbeit vor über zwei Verbindungen des Cobalteisencyanür mit Ammoniak.

Die Verbindungen selbst sind von Gintl hergestellt worden und auf seine Anregung hat es Curda unternommen, die Analyse derselben auszuführen.

Ueber die Herstellung dieser Salze und ihr allgemeines Verhalten sagt Gintl[2]) Folgendes:

Durch die Einwirkung von Ferrocyankalium auf ammoniakalische Kobaltoxydulsalzlösungen können verschiedene, je nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks, ammoniakreichere — oder ärmere Verbindungen desselben mit Eisen-Kobalt-Cyanür erhalten werden, die im allgemeinen ein dem der analogen Nickelverbindungen ähnliches Verhalten zeigen. So entsteht in Kobaltoxydulsalzlösungen, wenn sie mit einem bedeutenden Ammoniaküberschuss versetzt sind, auf Zusatz von Ferrocyankalium ein Niederschlag, welcher aus äusserst zarten, schwach rosenroth gefärbten Krystallnadeln besteht, die sich bei Anwendung von verdünnteren Lösungen, ebenso wie dies bei der violetten Nickelverbindung der Fall ist, leicht von grösseren Dimensionen erhalten lassen. Gleich der erwähnten Nickelverbindung ist dieser Körper äusserst leicht zersetzbar und verwandelt sich sehr rasch beim Liegen an der Luft, so wie beim Trocknen in der Wärme oder im Vacuum über Schwefelsäure, als endlich auch durch Einwirkung von Wasser unter Verlust von Ammoniak in ein amorphes, grün gefärbtes Pulver, welches bei weiterer Einwirkung von Wärme endlich eine braune Farbe annimmt.

Derselbe grün gefärbte Körper lässt sich auch durch

---

1) Wien. Acad. Ber. 58, 149.

2) Wien. Acad. Ber. 57, 399.

Einwirkung von Ferrocyankalium auf eine mit geringerem Ammoniaküberschuss versetzte Kobaltoxydulsalzlösung erhalten und ist so wie die unter ähnlichen Verhältnissen entstehende Nickelverbindung ziemlich beständig. Hier wie dort resultiren aber in Fällen, wo die Menge des vorhandenen Ammoniaks zwar grösser ist als nöthig, um blos die grüne Verbindung entstehen zu lassen, ohne indess zur Bildung des genannten krystallinischen Körpers zu genügen, Niederschläge, welche eine zwischen grün und rosenroth schwankende Mischfarbe zeigen und wohl auch nur Gemenge der beiden genannten Verbindungen sein dürften.

Alle diese aus ammoniakalischen Kobaltoxydulsalzlösungen bei Einwirkung von Ferrocyankalium sich abscheidenden Verbindungen verhalten sich gegenüber von Reagentien grösstentheils ähnlich den analogen Nickelverbindungen, werden also wie diese z. B. durch Säuren in gewässertes Eisen-Kobalt-Cyanür, durch ätzende Alkalien unter Freiwerden von Ammoniak und Bildung eines löslichen Ferrocyanmetalls in Kobaltoxydulhydrat verwandelt. Dagegen kommt ihnen sämmtlich die Eigenschaft zu, durch Einwirkung von Ferricyankalium bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak sich sehr rasch zu einer intensiv gelbroth gefärbten Flüssigkeit aufzulösen, ein Verhalten, welches die analogen Nickelverbindungen nicht zeigen und das seine Erklärung offenbar in der Eigenthümlichkeit des Kobalts, durch oxydirende Substanzen besonders bei Gegenwart von Ammoniak leicht in Oxyd übergehen zu können, finden muss.

Curda stellt auf Grund seiner Analysen für die rosenrothe Verbindung folgende Formel auf:

$$FeCy_6Co_2 + 12NH_3 + 9H_2O$$

für die grüne Verbindung

$$FeCy_6Co_2 + 8NH_3 + 10H_2O.$$

Schliesslich sei noch eine Ferricyankobalt-Ammoniak-Verbindung erwähnt, die auf indirectem Wege erhalten worden ist.

C. D. Braun[1]) liess Ferrocyankobalt mit Ammoniak bei Gegenwart von Luft längere Zeit in Berührung in der Hoffnung, dass durch Einwirkung von Ammoniak und Luft auf das Ferrocyankobalt das Ferricyanroseokobalt erhalten werden könne. Nach einigen Wochen hatte sich die Flüssigkeit rothbraun gefärbt und alles Ammoniak war aus derselben verschwunden. Es entstand ein anderer Körper als der erwartete, nämlich Ferricyankobalt-Ammoniak. Dieser Körper stellt ein cacaofarbiges Pulver dar, welches durch Kochen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt und schwarzes Kobaltoxyduloxyd abscheidet; hiebei wird das Ferricyankobalt in Ferrocyankalium umgesetzt.

Die Analyse führte zur Aufstellung folgender Formel:

$$Fe_2Cy_{12}Co_3 + 4NH_3 + 6H_2O.$$

Ueber die Constitution dieses Körpers sagt Braun:

Die Beobachtung, dass sich das Ferricyankobalt-Ammoniak mit Kalilauge in der Wärme in gelbes Blutlaugensalz und Kobaltoxyduloxyd umsetzt, liess es als zweifelhaft erscheinen, welches von den beiden Metallen als Cyanid in der Verbindung enthalten sei. Wenn das Eisen als Cyanid vorhanden ist, so würde dem Ferricyankobalt die Formel

$$Co_3Cy_6.Fe_2Cy_6$$

zukommen, wäre dagegen das Kobalt als Cyanid vorhanden, so würde man

$$\left.\begin{matrix} Fe_2Cy_4 \\ CoCy_2 \end{matrix}\right\} Co_2Cy_6$$

schreiben müssen. Für die letztere Formel schien zunächst

---

1) Annal. d. Chem. 125, 164.

die Bildung von schwarzem Kobaltoxyd zu sprechen; dieselbe war aber auch nach der ersten Formel denkbar und konnte durch eine Oxydation des zuerst abgeschiedenen Kobaltoxyduls auf Kosten des dabei entstandenen rothen Blutlaugensalzes stattgefunden haben, so dass letzteres dabei in gelbes übergeführt wurde.

Die folgenden Versuche zeigen nun, dass das Kobaltoxydul sowohl, als das Eisenoxydul im Stande sind, diese Verwandlung wirklich hervorzubringen, indem sie selbst sich höher oxydiren.

1) Ferricyankobalt mit Natronlauge erhitzt, gibt einen schwarzen Niederschlag von Co_3O_4 und in Lösung geht Ferrocyankalium; analog verhält sich das gewöhnlich als Ferricyaneisen angesehene Gmelinsblau, welches Fe_3O_4 abscheidet.

2) Ferricyankalium im Ueberschuss mit Eisenoxydhydrat und Natronlauge erwärmt, gibt Ferrocyankalium und Eisenoxyd; ebenso verhält sich Kobaltoxydul und Natronlauge gegen rothes Blutlaugensalz; es resultirt hierbei Kobaltoxyduloxyd und gelbes Blutlaugensalz.

3) Ferricyankaliumlösung mit Gmelinsblau erwärmt, gibt Ferrocyankalium und Eisenoxyd. Das durch Zusatz des Gmelinsblau entstehende Oxyd-Oxydul wird also völlig zu Oxyd.

4) Kobalticyankalium auf analoge Weise behandelt, gab kein Kobaltcyankalium; es wurde nicht zersetzt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Gmelinsblau sowohl, wie das Ferricyankobalt keine Analoga des rothen Blutlaugensalzes sind, sondern dass sie sich vom Typus des gelben Blutlaugensalzes ableiten lassen.

Nachdem ich nun einen Ueberblick über die wichtigste Literatur gegeben habe, gehe ich zur Beschreibung meiner Versuche und zur Mittheilung der analytischen Resultate über.

Meine Arbeiten erstrecken sich auf die Producte der Einwirkung von Ferricyankalium auf die wässerigen Lösungen der Oxydulsalze von Nickel, Kobalt, Mangan und der Oxydsalze von Zink bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak, da Allen für diese Metalle die Reaction zur quantitativen Abscheidung empfohlen hatte.

Zur Verwendung gelangten stets bestimmte Salze dieser Metalle und zwar vom Mangan, Zink und Nickel die Sulfate, vom Kobalt das Nitrat.

Sämmtliche Salze wurden auf ihre Reinheit geprüft und auch das in Verwendung gezogene Ferricyankalium wurde durch öfteres Umkrystallisiren vollständig rein erhalten.

Die Lösungen habe ich in folgenden Verhältnissen dargestellt:

Je 10 gr eines Metallsalzes wurden in 90 cc. Wasser gelöst, 5 gr Ferricyankalium in 95 cc. und 20 gr Salmiak in 80 cc.

Was die Herstellung der Niederschläge selbst anbelangt, so wurde im allgemeinen der von Allen angegebene Weg eingeschlagen.

Die Metallsalzlösungen wurden mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von Salmiak und Ammoniak versetzt; dann wurde eine hinreichende Menge einer Lösung von Ferricyankalium zugemischt und das Gemenge einer mässigen Wärme ausgesetzt, mit Ausnahme desjenigen des Zink, wo die Ausscheidung erst nach längerem Kochen erfolgte.

Die so erhaltenen Niederschläge zeigen genau die von Allen angegebenen Farben; der Nickelniederschlag ist kupferroth, der des Kobalt tief dunkelroth, der des Mangan ist anfangs weisslich; er trübt sich jedoch bei weiterem Erwärmen mehr und mehr, bis er zuletzt eine ganz

dunkelbraune Färbung angenommen hat. Der Zinkniederschlag ist weiss.

Nach wiederholtem Auswaschen wurden die Niederschläge vom Filter genommen und zwischen Fliesspapier so lange gepresst, bis eine fast vollkommen trockene Masse resultirte. Diese wurde so rasch als thunlich zerkleinert und über Schwefelsäure in das Vacuum gebracht, da bei einem Versuche, dieselbe bei ganz geringer Temperatur im Luftbade zu trocknen, sich momentan eine bedeutende Menge Ammoniakgas entwickelte.

Die qualitative Analyse der Niederschläge erwies: Eisen, Niekel (respective Mangan, Kobalt, Zink), Cyan, Ammoniak und Wasser.

Trotzdem auf das Auswaschen die äusserste Sorgfalt verwendet worden war, zeigten sich bei jedem neu hergestellten Niederschlage immer wieder Spuren von Kalium. Diese Beobachtung veranlasste mich, die Niederschläge auch in der Weise herzustellen, dass ich auf eine heisse Mischung von Ferricyankalium, Salmiak und Ammoniak die kalte Metallsalzlösung einwirken liess; aber auch die so hergestellten Verbindungen liessen, trotz des sorgfältigsten Auswachsens, mittelst der Flammenreaction immer noch, wenn auch ganz minimale Spuren von Kalium erkennen.

Beim Beginn meiner Versuche habe ich die Niederschläge mit allen vier Metallsalzen gleichzeitig hergestellt und dabei die Beobachtung gemacht, dass trotz des Aufbewarens über Schwefelsäure im Vacuum sich dieselben bald veränderten und das Mangan-, Nickel- und Kobaltsalz sich mit weisslichen Schichten überzogen, während das anfangs ganz weisse Zinksalz eine vollständig grüne Färbung annahm.

Behufs der quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile, die bei der leichten Zersetzbarkeit der

Verbindungen, wie leicht begreiflich, eine sehr zeitraubende war, verfuhr ich derart, dass ich immer nur einen Niederschlag herstellte und diesen dann der Analyse unterzog.

Die Resultate dieser analytischen Arbeit sind folgende:

I. Analyse des Nickelniederschlages.

a) Ammoniakbestimmung.

Diese wurde in bekannter Weise durch Zersetzen der Substanz mittelst Kalilauge und Auffangen des Ammoniaks in Oxalsäure ausgeführt. Das Ammoniak wurde durch Zurücktitriren mit Normal-Kalilauge volumetrisch bestimmt.

1.0275 gr der angewandten Substanz neutralisirten 4 cc. Normal-Oxalsäure = 0.068 gr = 6.6 % NH_3 (= 5.5 % N).

0.665 gr Substanz neutralisirten 2.4 cc. Norm. Oxalsäure = 0.0408 gr = 6.2 % NH_3 (= 5.2 % N).

b) Stickstoffbestimmung.

Der Stickstoff wurde durch Verbrennen mit Natronkalk und Auffangen des Ammoniaks in einer Säure durch Titriren mit Kalilauge bestimmt.

0.227 gr der angewandten Substanz neutralisirten 3.7 cc. Norm. Oxalsäure = 23 % N.

0.221 gr der Substanz neutralisirten 3.75 cc. Norm. Oxalsäure = 23.7 % N.

0.3130 gr Substanz neutralisirten 5.25 cc. Norm. Salzsäure = 23.5 % N.

0.3005 gr Substanz gaben 1.123 gr Platinsalmiak = 23.5 % N.

c) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde auf dem Wege der Elementaranalyse ermittelt.

0.3725 gr Substanz gaben 0.2255 gr CO_2 = 16.7 % C.

0.2655 gr Substanz gaben 0.1600 gr CO_2 = 16.5 % C.

Diese 0.2655 gr Substanz ergaben 0.09 gr Wasser = 3.7 % H; davon gehen 1.2 % H als zum Ammoniak gehörig ab. Es bleiben demnach 2.5 % H = 22.5 % H_2O.

d) Eisen- und Nickelbestimmung.

Die Trennung dieser beiden Metalle geschah in der Weise, dass das Eisen unter bekannten Vorsichtsmassregeln mittelst Natriumacetat abgeschieden wurde.

1.0055 gr Substanz wurden mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung auf 250 cc. verdünnt. Zu jeder Eisenbestimmung wurden 50 cc. = 0.201 gr Substanz genommen.

0.201 gr Substanz gaben 0.0425 gr Fe_2O_3 = 0.0297 gr = 14.7 % Eisen.

0.201 gr Substanz gaben 0.0421 gr Fe_2O_3 = 0.0294 gr 14.6 % Fe.

In den Filtraten wurde das Nickel mit Natriumcarbonat gefällt und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom reducirt.

0.201 gr Substanz gaben 0.0455 gr = 22.6 % Ni.

0.201 gr Substanz gaben 0.046 gr = 22.8 % Ni.

Die so erhaltenen Zahlen der einzelnen Bestandtheile dieser Verbindung entsprechen der Formel:

$$Fe_2Cy_{10}Ni_3 + 3\ NH_3 + 10\ H_2O$$

berechnet	gefunden
Fe = 14.4	14.6
Ni = 22.7	22.7
N = 18.0	18.2
C = 15.4	15.6
NH_3 = 6.5	6.4
H_2O = 23.0	22.5

II. Analyse des Kobaltniederschlages.

a) Ammoniakbestimmung.

0.6660 gr der angewandten Substanz neutralisirten 4.8 cc. Norm. Oxalsäure = 0.0816 gr = 12.2 % NH_3 = 10.0 % N.

1.5375 gr Substanz neutralisirten 9.7 cc. Oxalsäure = 0.1649 gr = 10.8 NH_3 = 8.9 N.

b) Stickstoffbestimmung.

0.1455 gr Substanz neutralisirten 2.9 cc. Norm. Schwefelsäure = 27.9 % N.

0.1890 gr Substanz neutralisirten 3.8 cc. Norm. Oxalsäure = 28.0 % N.

c) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0.245 gr Substanz gaben = 0.1465 gr CO_2 = 16.3 % C (= 19 % N).

0.3005 gr Substanz gaben 0.1765 gr CO_2 = 16.0 % C (= 18.7 % N).

0.3190 gr Substanz gaben 0.1864 gr CO_2 = 15.9 % C.

Der Wassergehalt wurde nach Abzug des zum Ammoniak gehörigen Wasserstoffs zu 13 % gefunden und entspricht auch ungefähr der Differenz der Summe der gefundenen Bestandtheile.

d) Eisen- und Kobaltbestimmung.

Die beiden Metalle wurden ebenfalls mittelst Natriumacetat von einander getrennt. Angewandt wurden 0.9425 gr Substanz. Nach dem Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure wurde die Lösung auf 250 cc. gebracht. Zu jeder Bestimmung wurden 50 cc. = 0.1885 gr Substanz genommen.

0.1885 gr Substanz gaben 0.039 gr Fe_2O_3 = 14.2 % Fe.

0.1885 gr Substanz gaben 0.0375 gr $F_2O_3 = 13.9\%$ Fe.

In den Filtraten wurde das Kobalt mit Natriumcarbonat gefällt, der Niederschlag in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur Trockne eingedampft und das Kobalt als Sulfat, bei 110° getrocknet, gewogen.

Es wurden erhalten 0.1335 gr SO_4Co = 0.050 gr = 26.9% Co.

Die andere Bestimmung ergab auf 0.1885 gr der angewandten Substanz 0.1339 gr SO_4Co = 0.509 gr = 27.0% Co.

Die so erhaltenen Zahlen der einzelnen Bestandtheile entsprechen der Formel

$$Fe_2Cy_{10}Co_4 + 6NH_3 + 6H_2O$$

berechnet	gefunden
Fe = 13,7	14.0
Co = 27.5	27.0
N = 17.5	18.5
C = 15.0	15.8
NH_3 = 12.4	11 5
H_2O = 13.2	13.0.

III. Analyse des Manganniederschlages.

a) Ammoniakbestimmung.

0.6665 gr der angewandten Substanz neutralisirten 2.5 cc. Norm. Oxalsäure = 6.4% NH_3 = 5.3 N.

1.663 gr Substanz neutralisirten 6.3 cc. Norm. Oxalsäure = 6.4% NH_3 = 5.3 N.

b) Stickstoffbestimmung.

0.2385 gr Substanz neutralisirten 3.7 cc. Norm. Schwefelsäure = 21.8% N.

0.2730 gr Substanz neutralisirten 4.2 cc. Norm. Oxalsäure = 21.6% N.

c) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0.3095 gr der angewandten Substanz ergaben 0.1655 gr CO_2 = 14.3 % C.

0.3605 gr Substanz gaben 0.1945 gr CO_2 = 14.6 % C.

Der gefundene Wassergehalt entspricht dem aus dem Verluste berechneten; er beträgt 18.7 %.

d) Eisen- und Manganbestimmung.

Auch hier wurde die Trennung der Metalle mittelst Natriumacetat vorgenommen.

0.5015 gr der angewandten Substanz gaben 0.1025 gr Fe_2O_3 = 0.0717 gr = 14.2 % Fe.

Im Filtrate wurde das Mangan mittelst Bromwasser gefällt.

0.5015 gr Substanz gaben 0.2105 gr Mn_3O_4 = 0.1516 gr = 30.2 % Mn.

0.5020 gr Substanz gaben 0.1035 gr F_2O_3 = 0.0723 gr = 14.4 % Fe.

Im Filtrate wurde das Mangan ebenfalls mit Bromwasser gefällt.

0.5020 gr Substanz gaben 0.2125 gr Mn_3O_4 = 0.1531 gr = 30.5 % Mn.

Die so erhaltenen Zahlen der einzelnen Bestandtheile entsprechen der Formel

$$F_2Cy_9Mn_4 + 3NH_3 + 8H_2O$$

berechnet	gefunden
Fe = 14.7	14.4
Mn = 29.0	30.2
N = 16.5	16.4
C = 14.1	14.1
NH_3 = 6.8	6.5
H_2O = 18.9	18.7.

IV. Analyse des Zinkniederschlages.

a) Ammoniakbestimmung.

0.5160 gr der angewandten Substanz neutralisirten 2.8 cc. Norm. Oxalsäure = 9.2 % NH_3 = 7.6 % N.

1.8030 gr Substanz neutralisirten 8.6 cc. Norm. Oxalsäure = 8.1 % NH_3 = 6.7 % N.

b) Stickstoffbestimmung.

0.2465 gr Substanz neutralisirten 4.8 cc. Norm Oxalsäure = 27.2 % N.

0.2080 gr Substanz neutralisirten 4.0 cc. Norm Schwefelsäure = 27.0 % N.

c) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0.4660 gr der angewandten Substanz ergaben 0.3085 gr CO_2 = 18.0 % C.

0.3505 gr Substanz gaben 0.2395 gr CO_2 = 18.6 % C.

0.3005 gr Substanz gaben 0.2070 gr CO_2 = 18.8 % C.

Auffallend war bei diesem Niederschlage im Gegensatz zu den drei anderen, dass bei der Verbrennung eine nur ganz geringe Menge Wasser erhalten wurde, und zwar nur so viel, dass man gerade noch den zum Ammoniak gehörigen Wasserstoff daraus berechnen konnte. Diese Verbindung enthält demnach kein Wasser.

d) Eisen- und Zinkbestimmung.

Die Trennung der beiden Metalle geschah mittelst Natriumacetat. Angewandt wurden 0.8070 gr Substanz, die in Lösung auf 250 cc. verdünnt wurden. Zu jeder Bestimmung wurden 50 cc. = 0.1614 gr Substanz genommen.

0.1614 gr Substanz gaben 0.0325 gr Fe_2O_3 = 0.0227 gr = 14.0 % Fe.

0.1613 gr Substanz gaben 0.0335 gr Fe_2O_3 = 0.0234 gr = 14.4 % Fe.

In den beiden Filtraten wurde das Zink durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und dasselbe als ZnS gewogen.

0.1614 gr der angewandten Substanz gaben 0.0878 gr ZnS = 0.0588 gr = 36.4 % Zn.

0.1614 gr Substanz gaben 0.0871 gr ZnS = 0.0583 gr = 36.1 % Zn.

Die so erhaltenen Zahlen der einzelnen Bestandtheile entsprechen der Formel

$$FeCy_6Zn_2 + 2NH_3$$

berechnet	gefunden
Fe = 14.0	14.4
Zn = 35.0	36.1
N = 22.0	21.5
C = 19.0	18.5
NH_3 = 9.1	8.7

Es seien hier nochmals die für die einzelnen Niederschläge berechneten Formeln zur Vergleichung zusammengestellt.

$$Fe_2Cy_{10}Ni_3 + 3NH_3 + 10H_2O$$
$$Fe_2Cy_{10}Co_4 + 6NH_3 + 6H_2O$$
$$Fe_2Cy_9Mn_4 + 3NH_3 + 8H_2O$$
$$FeCy_6Zn_2 + 2\ NH_3.$$

Dieselben zeigen, was ihre Zusammensetzung anbelangt, eine totale Verschiedenheit sowohl unter sich, als auch von dem von Reynoso dargestellten Ferricyannickel-Ammoniak, ebenso von dem von Braun auf indirectem Wege erhaltenen Ferricyankobalt-Ammoniak.

Diese beiden Körper sind die einzigen derartigen Ferriverbindungen, die in der mir zu Gebote gestandenen Literatur verzeichnet sind. Von den Ferroverbindungen aber, die in der Literatur zahlreicher vertreten sind, haben Bunsen und namentliah Gintl zur Genüge nachgewiesen, dass diese Körper hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ganz verschieden erhalten werden, je nachdem bei ihrer

Herstellnng Ammoniak in grösserer oder geringerer Quantität zur Verwenduug kommt, wie denn auch Gintl bei der Darstellung von Ferrocyannickel-Ammoniak vier verschiedene Körper erhalten hat, je nach der grösseren oder geringeren Menge des in Verwendung gezogenen Ammoniaks. Aus diesem Verhalten der Ferroverbindungen dürfte wohl auf ein analoges Verhalten der Ferriverbindungen geschlossen werden.

Durch meine Untersuchungen, welche in erster Linie die von Allen mitgetheilten Thatsachen zu prüfen beabsichtigten, ist nun zunächst mit Sicherheit festgestellt, dass die Resultate der Wechselwirkungen zwischen Ferricyankalium und den Salzen des Kobalt, Nickel, Mangan und Zink bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniaksalzen zur quantitativen Bestimmung der genannten Metalle unmöglich geeignet sind.

Ferner sind Analogien zwischen den Ferricyanverbindungen und den entsprechenden Ferrocyanverbindungen nach Bunsens und Gintls Arbeiten festgestellt.

Zum Schlusse ergreife ich an dieser Stelle mit Freuden die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Hilger, sowie Herrn Dr. Mayrhofer für die freundliche Unterstützung, welche mir von ihrer Seite zu Theil geworden ist, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.